

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 195 32 396 C 2

21 Aktenzeichen: 195 32 396.3-41  
22 Anmeldetag: 2. 9. 95  
43 Offenlegungstag: 8. 3. 97  
46 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 21. 8. 97

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**A 23 P 1/08**  
A 23 G 3/00  
A 23 G 3/30  
A 23 G 3/32  
A 61 K 9/38  
A 23 G 9/00  
A 21 D 13/08  
A 21 D 15/08

DE 195 32 396 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Südzucker Aktiengesellschaft  
Mannheim/Ochsenfurt, 68165 Mannheim, DE

74 Vertreter:

Gleiss & Große, Patentanwaltskanzlei, 70469  
Stuttgart

72 Erfinder:

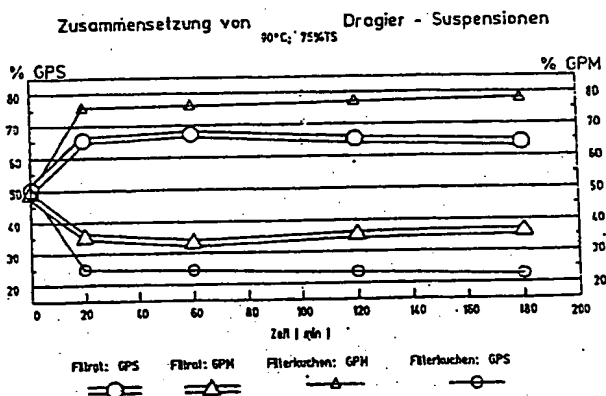
Rapp, Knut M., Dr., 67591 Offstein, DE;  
Willibald-Ettle, Ingrid, 76829 Landau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 47 92 453  
EP 06 25 578 A1  
EP 06 25 311 A1  
JP 06-2 92 511 A

54 Zuckerfreie Produkte und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Dragierte Produkte, umfassend einen Kern und eine  
Decke, wobei die Decke wenigstens jeweils eine Schicht aus  
einem 1,6-GPS (6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit)-angerei-  
cherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM (1-O- $\alpha$ -D-Gluco-  
pyranosyl-D-mannit) in einem Verhältnis von  
57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% und aus  
einem 1,1-GPM-angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und  
1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis  
43 Gew.-% : 57 Gew.-% enthält.



DE 195 32 396 C 2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung.

Dragierte Produkte enthalten eine aus Zucker, Zuckeralkoholen, Schokoladearten und/oder anderen Glasuren hergestellte Decke und einen flüssigen, weichen oder festen Kern. Als Kerne werden zum Beispiel Kaugummi-Einlagen, Früchte, Komprimat oder auch pharmazeutische Produkte verwendet. So beschreibt US 4 792 453 einen zuckerfreien beschichteten Kaugummi, dessen Decke hydrierte Isomaltulose enthält. Dieses Kaugummi wird durch Dragieren mit einem Sirup gewonnen, der hydrierte Isomaltulose enthält. In dem Dragiersirup liegt somit 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM) und 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) gelöst in etwa äquimolaren Mengen vor.

Eine Reihe von Verfahren zur Herstellung dragierter Produkte sind ebenfalls bekannt. Im wesentlichen wird zwischen der Weichdragierung, der Hartdragierung und der Suspensionsdragierung unterschieden. Unter Weichdragierung wird das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei nach jedem Auftrag mit Saccharid-Pulver abgestreut wird, um die Feuchtigkeit zu binden. Durch diese Art der Dragierung entsteht eine weiche Dragée-Decke (EP 0 625 311 A1). Als nachteilig erweist sich neben der komplizierten verfahrenstechnischen Durchführung die Tatsache, daß die Dosierung des zur Dragierung verwendeten Sirups, also des gelösten Saccharids, und die Dosierung des Pulvers aufeinander abgestimmt werden muß.

Unter Hartdragierung wird ebenso wie bei der Weichdragierung das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei jedoch kein Saccharid-Pulver aufgetragen wird, sondern unmittelbar die nichtwäßrigen Bestandteile angetrocknet werden. Wie bei der Weichdragierung wird eine Vielzahl verschiedener Einzelaufträge (50 bis 120) durchgeführt, zwischen denen mit Warm- oder Kaltluft getrocknet wird, so daß unterschiedlich dicke Dragée-Decken hergestellt werden können. Bekannt sind auch Hartdragierungsverfahren mit zwei unterschiedlichen Saccharidlösungen, die nacheinander aufgetragen werden ("Zweikomponenten-Beschichtung"). So wurden in neuerer Zeit Verfahren beschrieben, in denen zunächst Maltit enthaltende Schichten aufgebracht wurden und anschließend der restliche Dragéeaufbau mit Xylit erfolgte (US 5 376 389). Diese Verfahren verwenden jedoch zwei unterschiedliche Saccharide zur Herstellung der aufzutragenden Lösungen und sind dementsprechend kompliziert durchzuführen. Zudem lösen sich Dragierschichten aus Xylit beim Dragiervorgang insbesondere an Ecken und Kanten der beschichteten Kerne leicht ab.

Sowohl im Hartdragier- als auch im Weichdragierverfahren stellt sich beispielsweise bei der Verwendung von hydrierter Isomaltulose zum Dragieren das Problem der Klebeneigung beim Auftragen der wäßrigen Lösungen. Diese Klebeneigung verursacht ein Zusammenkleben des Dragierguts beziehungsweise ein Anhaften an der Dragierkesselwand.

Eine dritte Möglichkeit zur Dragierung besteht in der Verwendung einer Suspension. Die bisher hauptsächlich nur bei zuckerhaltigen Produkten angewandte suspendierte Mischung besteht aus einer flüssigen Phase (die zum Beispiel Zucker, Reisstärke und Glucose gelöst in Wasser enthält) sowie einer festen Phase, die aus feinen kristallinen Zuckerteilen besteht. Charakteristisch für diese Art der Suspensions-Dragierung ist der getrennte Einsatz unterschiedlicher Saccharide.

Die durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Dragierprodukte neigen aufgrund der Zusammensetzung ihrer Decke und ihres Kernes dazu, während der Lagerung ihre Knusprigkeit zu verlieren. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Diffusion von Feuchtigkeit aus dem Kern in die Decke. Dieser Vorgang führt letztendlich zum ebenfalls unerwünschten Austrocknen der Dragéekerne. Umgekehrt weisen die bekannten Produkte in feuchtwarmer Atmosphäre eine unerwünschte Wasseraufnahme auf, deren Resultat klebrige, weiche und damit für den Verzehr unattraktive Produkte sind.

Auch die bislang im Stand der Technik bekannten nicht-dragierten Produkte sind verbesserungsfähig hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeit, Süßkraft oder Löslichkeit. Diese Nachteile beruhen auf Art und Zusammensetzung der für die Herstellung der Produkte verwendeten Saccharide beziehungsweise deren Gemische wie zum Beispiel hydrierte Isomaltulose. Hydrierte Isomaltulose entsteht durch Hydrierung von Isomaltulose und enthält die Komponenten 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (im folgenden 1,6-GPS genannt) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (im folgenden 1,1-GPM genannt) in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%. Hydrierte Isomaltulose löst sich nur mäßig in Wasser und neigt in gelöster Form bei Auftrag auf zu dragierende Oberflächen zum Verkleben. EP 0 625 578 A1 beschreibt die Herstellung eines Süßungsmittels, das neben 1,6-GPS und 1,1-GPM auch 1,1-GPS (1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit enthält und als Süßstoff für Lebensmittel geeignet ist.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt somit darin, die vorstehenden Nachteile überwindende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieses technischen Problems liegt in der Bereitstellung der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Produkte und Verfahren zu deren Herstellung.

Die Erfindung sieht insbesondere die Verwendung 1,6-GPS-angereicherter Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS-/1,1-GPM-Gehalt gleich 100% ist) sowie 1,1-GPM-angereicherter Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS-/1,1-GPM-Gehalt gleich 100% ist) in dragierten Produkten, Kaugummis, Schokolade, Hartkaramellen und Komprimaten vor. Die Gemische können je nach Zusammensetzung der für deren Herstellung verwendeten Ausgangssubstanz auch geringe Mengen an Sorbit, Mannit etc. enthalten. Die Gemische können in besonders vorteilhafter Weise in Lösung oder

als Suspension zur Dragierung von Produkten im Süßmittel- beziehungsweise Arzneimittelbereich verwendet werden. Die Gemische können erfindungsgemäß Zusatzstoff, wesentlicher Bestandteil oder im wesentlichen alleiniger Bestandteil verschiedenster Produkte im Lebensmittel- oder Arzneimittelbereich sein. Die 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Gemische lassen sich besonders vorteilhaft aus einer einzigen Grundsubstanz, nämlich hydrierter Isomaltulose herstellen. Aus dieser kommerziell erhältlichen Grundsubstanz lassen sich also erfindungsgemäß zwei Gemische mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch zeichnet sich gegenüber hydrierter Isomaltulose und dem 1,1-GPM angereicherten Gemisch durch eine erhöhte Löslichkeit und größere Süßkraft aus. Die größere Süßkraft beruht einerseits darauf, daß 1,6-GPS schneller in Lösung geht und damit ein schnelles Süßempfinden auslöst und andererseits auf der objektiv größeren, der Verbindung 1,6-GPS eigenen Süßkraft. Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch weist geringere Löslichkeit als hydrierte Isomaltulose auf. Die gezielte Verwendung dieser beiden Gemische in Produkten im Lebensmittel-, Süßmittel- oder Arzneimittelbereich ermöglicht es, den Produkten eine verbesserte Haltbarkeit und größere Süßkraft zu verleihen sowie deren Herstellungsverfahren zu vereinfachen.

Die Erfindung betrifft insbesondere dragierte Produkte, umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6-GPS-angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS-/1,1-GPM-Gehalt gleich 100% ist) und aus einem 1,1-GPM-angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS-/1,1-GPM-Gehalt gleich 100% ist) enthält. Diese Schichten umfassen entweder ausschließlich, gegebenenfalls unter Einschluß von sich aus der Ausgangssubstanz ergebenden Verunreinigungen wie Sorbit oder Mannit, die genannten Gemische oder die Gemische enthaltende Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen dragierten Produkte enthalten entweder einen Kern bekannter Zusammensetzung oder einen Kern, der eines oder beide der 1,6-GPS- beziehungsweise 1,1-GPM-angereicherten Gemische umfaßt, sowie eine Decke aus mindesten jeweils einer Schicht aus einem der genannten Gemische, das heißt mindestens einer Schicht aus 1,1-GPM und 1,6-GPS angereichertem Gemisch.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die dragierten Produkte jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schichten des 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Gemisches auf. Die derart dragierten Produkte werden also durch Schichtenfolgen unterschiedlicher Zusammensetzung umhüllt. Durch Wahl der Reihenfolge und Anzahl der Beschichtungsschritte mit den unterschiedlichen Gemischen lassen sich Produkte mit gewünschten Eigenschaften gezielt herstellen. Erfindungsgemäß kann vorgesehen werden, daß der Kern zunächst mit, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,1-GPM-angereicherten Gemisches umhüllt wird und anschließend auf diese Schichten weitere, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,1-GPS-angereicherten Gemisches aufgetragen werden. Ein derart aufgebautes dragiertes Produkt zeichnet sich aufgrund der höheren Löslichkeit und größeren Süßkraft des die Außenschichten bildenden 1,6-GPS-angereicherten Gemisches insgesamt durch höhere Süßkraft im Vergleich zu herkömmlichen mit hydrierter Isomaltulose beschichteten Produkten aus. Ein weiterer Vorteil besteht in dem Vorhandensein der 1,1-GPM-angereicherten Schichtenfolge zwischen Kern und Außenschicht, die aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit im Vergleich zu herkömmlicher hydrierter Isomaltulose eine Diffusion von Feuchtigkeit an die Dragée-Oberfläche verhindert. Die Produkte weisen daher eine verbesserte Knusprigkeit und längere Haltbarkeit auf. Zudem dringt umgekehrt in feuchtwarmer Atmosphäre weniger Feuchtigkeit aus der Umgebung in den Kern ein, so daß auch unter diesen Umständen die Haltbarkeit verbessert ist. Die Erfindung umfaßt jedoch auch eine Ausführung, in der die kernnäheren Schichten aus 1,6-GPS enthaltendem Gemisch aufgebaut sind, während die Außenschichten 1,1-GPM-angereichertes Gemisch enthalten.

Auch im Arzneimittelbereich spielt die Löslichkeit von Produkten oder, im Falle dragierter Produkte, von deren Decken vielfach eine bedeutende Rolle. Die Löslichkeit der Produkte beziehungsweise Decken beeinflusst unmittelbar die Wirkstoff-Freisetzung und damit auch den Wirkort und die Wirkzeit der applizierten Pharmazeutika. In Fällen, in denen eine raschere Freisetzung der Pharmazeutika erwünscht wird, werden erfindungsgemäß ausschließlich oder vorwiegend 1,6-GPS-angereicherte Gemische mit ihrer erhöhten Löslichkeit als Decke oder zur Herstellung des Arzneimittelträgers verwendet. Umgekehrt kann in Fällen, in denen eine langsamere Wirkstoff-Freisetzung erwünscht ist, ausschließlich oder im wesentlichen ein 1,1-GPS-angereichertes Gemisch zur Herstellung der Decke beziehungsweise des Arzneimittelträgers verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des 1,6-GPS-angereicherten Gemisches und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des 1,1-GPM-angereicherten Gemisches auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß entweder eine Lösung oder, besonders bevorzugt, eine Suspension eines der erfindungsgemäßen Gemische mindestens einmal auf einen Kern aufgetragen wird. Besonders bevorzugt ist das mehrmalige Auftragen, so daß die Decke mehrere Schichten umfaßt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Schichten beider Gemische nacheinander auf den Kern aufgetragen werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird vorgesehen, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM- und 1,6-GPS-angereicherten Gemisches durchgeführt werden. Je nach gewünschter Eigenschaft des dragierten Produktes können beispielsweise zuerst die Schichten, die das 1,1-GPM-angereicherte Gemisch enthalten, aufgetragen werden, die dann von 1,6-GPS-angereicherten Schichten überdeckt werden. Die Erfindung umfaßt jedoch auch das Auftragen zunächst von 1,6-GPS-angereicherten Schichten, gefolgt vom Auftragen 1,1-GPM-angereicherter Schichten. Nach dem Auftragen jeder Schicht wird das Lösungsmittel verdampft, vorzugsweise mit einem Gasstrom, der einen Taupunkt von  $-15^{\circ}\text{C}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  besonders bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  aufweist. Das Aufbringen der Suspension beziehungsweise Lösung wird unter Konstanzhaltung der Temperatur und

unter Vermeidung von Wasserverlusten durchgeführt. Dies kann beispielsweise in einer automatischen Dragiermaschine erfolgen, wobei die Suspension durch Schlick-Flachstrahldüsen, Durchmesser 1,5 bis 2,0 mm, aufgesprüht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die genannten Gemische, insbesondere die diese Gemische enthaltene Decke der dragierten Produkte, zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz der Decke. Die Decke umfaßt erfindungsgemäß 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% der Trockensubstanz des dragierten Produktes. Die Gemische und insbesondere die Decke damit dragierter Produkte können Farbstoffe, insbesondere Titandioxid, enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Gemische und daher auch die Decke zusätzlich ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit oder Erythrit. Erfindungsgemäß ist es auch vorgesehen, daß die verwendeten Gemische beziehungsweise die Decke zusätzlich Füllstoffe insbesondere Polydextrose, Calciumcarbonat oder Inulin enthalten können.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die Verwendung von Gemischen und diese Gemische enthaltende Decken, die oberflächenaktive Substanzen wie Polysorbate (ethoxylierte Sorbitanester), insbesondere in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und/oder Filmbildner wie Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Ethyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose, Carboxymethyl-Cellulose und Gemische davon enthalten. Zusätzlich können Bindemittel wie Alginat, Pflanzengummen oder Weichmacher vorhanden sein.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung der Gemische und die diese Gemische enthaltenden Decken dragierter Produkte, die Intensivsüßstoffe, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Dihydrochalcon, Thaumatin, Monellin, Acesulfam, Alitum oder Sucralose enthalten.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein dragiertes Produkt, dessen Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareille, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder sonstiges stückiges Lebensmittelprodukt ist.

Der Kern kann dabei bekannter Natur sein oder ein 1,6-GPS- beziehungsweise 1,1-GPM-angereichertes Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM enthalten. Erfindungsgemäß kann selbstverständlich vorgesehen sein, daß dieser Kern auch die für die Decke vorgesehenen Farbstoffe, Bindemittel, Zuckeraustauschstoffe, Intensivsüßstoffe oberflächenaktive Substanzen oder Füllstoffe enthält. Die Erfindung umfaßt auch ein dragiertes Produkt mit einem Kern in Form eines Komprimates. Das Komprimat kann 1,6-GPS- oder 1,1-GPM-angereichertes Gemisch enthalten oder ein Komprimat beider Gemische darstellen. Die Auswahl und Menge des für dieses Komprimat verwendeten erfindungsgemäßen Gemisches beeinflußt dessen Löslichkeit und damit gegebenenfalls auch die von in dem Komprimat enthaltenen Pharmazeutika.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS- und eines 1,1-GPM-angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenen Gemisches aus einem einzigen Ausgangsstoff, nämlich hydrierter Isomaltulose, bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefiltert und das 1,6-GPS-angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM-angereicherten Filterkuchen abgetrennt wird. Oder man mischt hydrierte Isomaltulose mit Wasser in einem solchen Verhältnis, daß die Wassermenge nicht ausreicht, bei der gewählten Temperatur die gesamte Menge an hydrierter Isomaltulose zu lösen (siehe Fig. 7 und 8).

Dieses Verfahren zeichnet sich also dadurch aus, daß zur Herstellung der beiden erfindungsgemäßen Gemische lediglich ein Ausgangsstoff, nämlich hydrierte Isomaltulose verwendet wird. Sie enthält mehr als 98% 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei Beimengungen von Sorbit oder Mannit möglich sind. In Zusammenhang der vorliegenden Erfindung beziehen sich Anreicherungen von 1,6-GPS und 1,1-GPM immer auf die eingesetzte Menge 1,6-GPS und 1,1-GPM gleich 100%. Erfindungsgemäß wird, insbesondere bei einer Temperatur von 20° bis 95°, eine gesättigte Lösung beispielsweise aus ISOMALT® Typ M hergestellt. Zu dieser Lösung wird in Abhängigkeit von der verwendeten Temperatur feste, pulverförmige hydrierte Isomaltulose, zum Beispiel ISOMALT® Typ PF (Pulver) zugegeben und zwar in einer solchen Menge, daß die in Fig. 6 beschriebene Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird. Die in die wäßrige Lösung hydrierter Isomaltulose gegebene kristalline hydrierte Isomaltulose erfährt also Bedingungen, unter denen eine vollständige Lösung der hydrierten Isomaltulose nicht mehr möglich ist. Es bildet sich daher eine Suspension. Der Gesamtfeststoffgehalt dieser Suspension kann dabei bei ca. 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegen, wobei die Feststoffe teilweise gelöst und teilweise ungelöst vorliegen. Bei der Herstellung der Suspension ist vorzugsweise gut zu rühren. Die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase der Suspension hängt von dem Gesamtfeststoff-Anteil und der Temperatur ab und ist nach ca. 10 bis 60 min vollzogen. Nach dem Einstellen dieses Gleichgewichts liegt eine flüssige Phase vor, die 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose enthält. Die suspendierte feste Phase enthält 1,6-GPS und 1,1-GPM ebenfalls in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose. Zudem liegt 1,1-GPM in der festen Phase im Gegensatz zum 1,1-GPM in der flüssigen Phase als Dihydrat vor. Die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase, das heißt die Mengenverhältnisse von 1,6-GPS zu 1,1-GPM sind erfindungsgemäß in weiten Grenzen einstellbar und zwar durch die Temperatur der Suspension und den relativen, ungelösten Feststoffanteil. Die Fig. 1 bis 5 verdeutlichen, daß sich durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoffanteils die Zusammensetzung der erhaltenen Phasen und damit der Gemische gezielt steuern läßt. Das Gesamtverhältnis (gelöst und fest) von in den beiden Phasen enthaltendem 1,6-GPS zu 1,1-GPM entspricht natürlich dem der eingesetzten, hydrierten Isomaltulose. Ein geringer ungelöster Feststoff-Anteil in der Suspension ergibt eine hohe 1,1-GPM-Dihydrat-Anreicherung in der festen Phase, ein hoher ungelöster Feststoff-Anteil jedoch eine Zusammensetzung ähnlich der der hydrierten Isomaltulose, wobei jedoch 1,1-GPM-Dihydrat in der festen Phase angereichert ist. In der festen Phase ist also immer 1,1-GPM angereichert, wobei das Verhältnis von

1,6-GPS zu 1,1-GPM von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% variieren kann. In der flüssigen Phase ist immer 1,6-GPS angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von etwa 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% variieren kann.

Erfindungsgemäß können die die beiden Phasen enthaltenen Suspensionen auch durch Abkühlen übersättigter Lösungen hydrierter Isomaltulose und spontane oder induzierte Feinkorn-Bildung gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkristallen beziehungsweise ISOMALT® PF oder PE hergestellt werden.

Nachdem sich das Gleichgewicht durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoff-Anteils in der gewünschten Weise eingestellt hat, werden die beiden Phasen erfindungsgemäß voneinander abgetrennt. Die erfindungsgemäß vorgesehene Trennung der beiden Phasen erfolgt durch Abfiltrieren, Zentrifugieren oder Sedimentieren, kann aber auch durch andere Verfahrensschritte erfolgen. Man erhält eine 1,1-GPM-angereicherte feste und eine 1,6-GPS-angereicherte flüssige Phase, die jeweils 1,6-GPS und 1,1-GPM in unterschiedlichen Mengenverhältnissen umfassen. Die flüssige Phase kann durch Eindampfen in eine feste Phase überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht demgemäß die Bereitstellung 1,6-GPS-angereicherter Gemische, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%. Die Erfindung stellt außerdem 1,1-GPM-angereicherte Gemische bereit, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%. Diese Gemische können beispielsweise in Form ihrer Lösung zum Dragieren verwendet werden. Anstelle einer Lösung kann auch eine Suspension eingesetzt werden. Die Verwendung einer Suspension aus hydrierter Isomaltulose und erfindungsgemäß besonders bevorzugt einer Suspension aus 1,6-GPS- beziehungsweise 1,1-GPM-angereicherten Gemischen zum Dragieren von Produkten weist den Vorteil einer stark verminderten Klebeneigung beim Dragieren auf. Zudem ist die Aufbringung von hohen Trockensubstanzgehalten in relativ kurzer Trockenzeit möglich, da ungelöste Feststoffe zusammen mit gelösten Bestandteilen auf das Dragiergut aufgebracht werden. Die vorteilhafte, verminderte Klebeneigung beruht auf dem Vorhandensein von sehr hohen Anteilen an Kristallisationskeimen, die aus 1,1-GPM-Dihydrat und 1,6-GPS bestehen.

Die gezielte Verwendung der unterschiedlichen Zusammensetzungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften der Gemische erlaubt nicht nur die Herstellung verbesserter glasierter Produkte oder Komprimat, sondern selbstverständlich auch die Herstellung verbesserter Produkte in allen Bereichen, in denen Zucker oder Zuckerersatzstoffe eine Rolle spielen. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch kann in den genannten Produkten auch die bisher verwendeten gut löslichen Zuckeraustauschstoffe wie zum Beispiel Maltit ersetzen. Hartkaramellen können erfindungsgemäß unter Einsatz der 1,1-GPM angereicherten Gemische hergestellt werden. Die die erfindungsgemäßen Gemische enthaltenden Produkte, insbesondere auch die glasierten Produkte, können durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der verwendeten Gemische und Schichtenfolge so zusammengesetzt sein, daß die Gesamtzusammensetzung des in dem Produkt enthaltenen 1,6-GPS und 1,1-GPM der Zusammensetzung in handelsüblicher hydrierter Isomaltulose entspricht.

In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Produkt bereitgestellt, das mindestens eines der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Gemische enthält. Diese Produkte können zusätzlich Gelatine, Fett oder Fetterersatzstoffe enthalten. Sie können selbstverständlich auch die bereits genannten Füllstoffe, Bindemittel, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Emulgatoren, oberflächenaktive Substanzen, Zuckeraustauschstoffe, weitere Süßungsmittel oder pharmazeutische Wirkstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft insbesondere Produkte, die als Hartkaramelle, Schokolade, Kaugummi-Kissen, Kaugummi-Streifen, dragiertes Produkt oder Arzneimittel ausgeführt ist.

Die erfindungsgemäßen Gemische können in vorteilhafter Weise mit den Monomeren bekannter Kunststoffe, zum Beispiel Polyurethan, polymerisiert werden und bilden Additionspolymere, die in den verschiedensten Bereichen wie beispielsweise der Kunststoff-Technik oder der Pharmazie eingesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Produkt, das als Komprimat ausgeführt ist. Erfindungsgemäße Komprimat können beispielsweise ein zusammengepreßtes, festes 1,1-GPM-angereichertes Gemisch enthalten. Bevorzugt ist auch ein Komprimat, das das zusammengepreßte, durch Eindampfen aus der flüssigen, 1,6-GPS angereicherten Phase erhaltene 1,6-GPS-angereicherte Gemisch enthält. Die Komprimat eignen sich besonders zum Einschluß von Arzneimitteln und deren Applikation. Sie können beispielsweise in Form von Lutsch- oder Kautabletten ausgeführt sein.

Die Erfindung sieht vor, daß Komprimat aus den beiden genannten Gemischen hergestellt werden. Je nach Zusammensetzung der beiden Einzelgemische und des relativen Anteils dieser Einzelgemische am Komprimat lassen sich gezielt erwünschte Löslichkeitseigenschaften einstellen.

Die Figuren zeigen:

Fig. 1 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.-% erhalten werden.

Fig. 2 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 80 Gew.-% erhalten werden.

Fig. 3 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.-% erhalten werden.

Fig. 4 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 65 Gew.-% erhalten werden.

Fig. 5 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 50°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 70 Gew.-% erhalten werden.

Fig. 6 stellt die Löslichkeit von hydrierter Isomaltulose in Wasser dar.

Fig. 7 stellt den Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanzgehalt (Bx-Wert) mit hydrierter Isomaltulose gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen

Temperaturen dar.

Fig. 8 stellt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis 1,6-GPS und 1,1-GPM in mit hydrierter Isomaltulose gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.

Fig. 9 stellt Auflösekinetiken von Komprimaten aus 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

#### Beispiel 1

Herstellung 1,1-GPM- und 1,6-GPS-angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 70°C (mit Gummi arabicum-Zusatz)

1920 g ISOMALT® Typ M (hydrierte Isomaltulose) und 67,5 g Gummi arabicum (schnell-löslich) werden bei 80°C in 670,8 g Wasser gelöst und anschließend auf 70°C abgekühlt. Unter Rühren werden dazu 341,7 g ISOMALT® PF (Pulver) zugegeben. Der Wassergehalt von 3,5 Gew.-% in hydrierter Isomaltulose wurde dabei berücksichtigt.

Nach 60 min wird die feste von der flüssigen Phase getrennt. Dies kann beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration geschehen.

Im vorliegenden Beispiel wurde nach 20, 60, 120 und 180 min die Trennung der festen von der flüssigen Phase durch Filtration über eine auf 70°C temperierte Drucknutsche vorgenommen. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Phasen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Probe	1	2	3	4
Filtrat in g	85,85	100,89	130,83	100,9
Filterkuchen (feucht)	37,76	51,55	54,76	32,34
Filterkuchen (trocken)	34,30	48,56	52,10	29,53
Filtrat	75,1-24,9	76,7-23,3	77-23	74,5-25,5
(1,6-GPS : 1,1-GPM) %				
Feststoff	61:39	66,5:33,5	67,6:32,4	67,2:32,8
(1,1-GPM : 1,6-GPS) %				

Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Fig. 1 dargestellt.

Nach 60 min ist in der flüssigen Phase 1,6-GPS auf ca. 75% angereichert, während in der festen Phase 1,1-GPM (ohne Kristallwasser berechnet) zu über 65% angereichert ist.

Die flüssige Phase kann durch Eindampfen oder Herabsetzen der Temperatur in Suspensionsform beziehungsweise in die feste Phase überführt werden.

Durch mehrmalige Wiederholung dieses Suspendierungs-Trennverfahrens mit den jeweils erhaltenen Phasen wird 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM in reiner Form erhalten. Durch die Wahl geeigneter Temperaturen und Konzentrationen an hydrierter Isomaltulose sowie gegebenenfalls mehrmaliger Wiederholung des Trennverfahrens ist es erfindungsgemäß auch möglich, 1,1-GPM-/1,6-GPS-angereicherte Gemische gewünschter Zusammensetzung zu erhalten.

#### Beispiel 2

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 35°C

5 kg hydrierte Isomaltulose werden zu 5 kg Wasser (vollentsalztes) gegeben. Die Suspension wird bei 35°C je nach Korngröße 1–20 Stunden gerührt.

Anschließend wird diese Suspension bei 35°C in flüssige Phase und feste Phase in einer beheizten Drucknutsche getrennt.

Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer eingedampft und getrocknet, gegebenenfalls anschließend gemahlen.

Man erhält 1,95 kg weißen Feststoff (Wassergehalt vor Trocknen 24,8%, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 84% : 16%) und 7,86 kg klare Lösung (42,3° Brix, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 33,5% : 66,5%).

Die Trennung der beiden Phasen kann auch mittels einer Saugnutsche, Zentrifuge oder durch Sedimentation erfolgen.

Die Beispiele 1 und 2 sowie die Fig. 1 bis 5 verdeutlichen, daß durch gezielten Einsatz der Reaktionsparameter Temperatur und Feststoffkonzentration Gemische gewünschter Zusammensetzung erhalten werden können.

Die Fig. 7 und 8 illustrieren diesen erfindungsgemäßen Vorteil.

Diesen Figuren kann entnommen werden, in welchem Verhältnis hydrierte Isomaltulose mit Wasser gemischt und bei welcher Temperatur diese Suspension gehalten werden muß, um zum Beispiel eine flüssige Phase mit einem bestimmten 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis zu erhalten.

Mischt man zum Beispiel hydrierte Isomaltulose mit Wasser im Verhältnis von 2 : 1, so erhält man bei einer Temperatur von 45°C eine ca. 57°-Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis von 77% : 23%, das heißt, 3,3 : 1.

Dasselbe Gemisch führt aber bei 55°C zu einer ca. 59° Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS : 1,1-GPM-Verhältnis von 67% : 33%, das heißt, 2 : 1.

5

### Beispiel 3

#### Herstellung dragierter Produkte im Hartdragierverfahren

10

#### Rezeptur:

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,1-GPS)	30 kg
Gummi arabicum	1,25 kg
Titandioxid	0,5 kg
Wasser	18,3 kg

15

#### Herstellung der Dragierlösung und Dragierverfahren

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Gummi arabicum werden bei ca. 85°C in Wasser gelöst, auf 70°C 20  
gekühlt und dann Titandioxid darin suspendiert.

Dieses Gemisch wird unter Rühren bei 70°C gehalten und in einem Hartdragierverfahren auf Kaugummi-Kissen aufgetragen (ca. 50—80 Einzelaufträge).

Die Kaugummi-Einlagen (60 kg) werden in einer automatischen Dragiermaschine bewegt und mit Luft (Temperatur 25°C, Taupunkt 0°C) im Gegenstromverfahren nach jedem Auftrag für 2—5 Minuten getrocknet. 25

Der Vorteil des eingesetzten zuckerfreien Rohstoffes (1,1-GPM-angereichertes Gemisch) besteht insbesondere darin, daß durch die geringe Löslichkeit des auf den Kernen entstehenden 1,1-GPM-Dihydrats eine Sperrschicht um den Kern ausgebildet wird, die die Diffusion von Wasser und anderen flüchtigen Anteilen (Aromen) aus dem Kern verhindert. Dadurch kommt es nicht zum Austrocknen, wie es bei anderen Dragées häufig beobachtet wird. Auch die sensorisch feststellbare Knusprigkeit bleibt länger erhalten. 30

### Beispiel 4

#### Herstellung dragierter Produkte im "Zwei-Komponenten"-Verfahren

35

#### Rezeptur I:

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	15 kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	9,5 kg

40

#### Rezeptur II:

45

1,6 GPS angereichertes Gemisch 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	16,9 kg
Gummi arabicum	0,6 kg
Titandioxid	0,25 kg
Wasser	7,25 kg

50

#### Verfahren

Rezeptur I wird wie im Beispiel 3 beschrieben hergestellt und auf die Kaugummi-Einlagen aufgesprüht, wobei die Hälfte der Dragéedecke (Schichten direkt auf dem Kern) in 45 Einzelaufträgen aufgebracht wird. 55

Rezeptur II wird wie Rezeptur I hergestellt, wobei jedoch die Temperatur der Mischung 60°C beträgt. In 35 Einzelaufträgen wird diese Suspension auf die mit Rezeptur I andragierten Kaugummi-Einlagen bis zum gewünschten Dragée-Endgewicht gebracht.

Die Versuchsparameter entsprechen denen des Beispiels 3.

Das schwerlösliche 1,1-GPM-Dihydrat aus Rezeptur I (siehe auch Beispiel 3) bildet eine Sperrschicht gegen 60  
Feuchtigkeit aus dem Kern. Die 1,6-GPS angereicherte Außenschicht beeinflusst das Süßempfinden positiv, wie sensorische Untersuchungen (Schwellenwertermittlungen, paarweise Unterschiedsprüfung) ergeben.

### Beispiel 5

65

#### Herstellung dragierter Produkte im Suspensionsverfahren

## Rezeptur

	1,6-GPS angereichertes Gemisch (73% 1,6-GPS, 27% 1,1-GPM)	43,6 kg
	Wasser	29 kg
5	Acesulfam K	0,05 kg
	APM (Aspartam®)	0,05 kg
	Titandioxid	1,0 kg
	Gummi arabicum	2,05 kg
10	1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver, 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM)	24,25 kg

## Herstellung der Suspension

Unter Rühren wird 1,6-GPS-angereichertes Gemisch (43,6 kg) und Gummi arabicum in Wasser aufgelöst und die Lösung auf 75°C erhitzt, bis eine kristallfreie Lösung vorliegt; diese Lösung wird auf ca. 60°C abgekühlt, APM, Acesulfam K, Titandioxid und 1,6-GPS-angereichertes Gemisch (Pulver) zugegeben, bis eine homogene Masse vorliegt. Die Temperatur der Suspension wird auf 55°C reguliert und während des Prozesses beibehalten.

Das Dragieren erfolgt analog dem unter Beispiel 3 beschriebenen Verfahren. Es ergibt sich ein hoher Trockensubstanzauftrag pro Zeiteinheit. Unter anderem durch die erhöhte Löslichkeit von 1,6-GPS wird beim Verzehr ein schnelleres Süßempfinden wahrgenommen.

## Beispiel 6

Herstellung von Kaugummi (Streifen), enthaltend ein 1,6-GPS-angereichertes und ein 1,1-GPM-angereichertes 1,1-GPM-/1,6-GPS-Gemisch

## Rezeptur

	Kaugummibase	1,5 kg
	1,6-GPS-angereichertes Gemisch (76,5% 1,6-GPS, 23,5% 1,1-GPM)	2,0 kg
30	Sorbitsirup (70% TS)	0,6 kg
	1,1 GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	0,5 kg
	Glycerin	0,15 kg
	Menthol	0,15 kg
35	Aroma (Pfefferminz)	0,1 kg
	Aspartam	2,5 g
	Acesulfam K	2,5 g

## Herstellung

Die Kaugummibase wird in einem Wärmeschrank bei ca. 55°C erwärmt, bevor sie in den Knetter gegeben wird, anschließend wird die Kaugummibase 1–2 Minuten geknetet. Während des Knetens werden die pulverigen Zutaten (1,1-GPM- und 1,6-GPS-angereichertes Gemisch, Süßstoff, Menthol) nach und nach in der angegebenen Reihenfolge zugegeben, danach Aroma, Sorbitsirup und Glycerin. Geknetet wird, bis die Masse homogen ist (Endtemperatur ca. 45°C). Die Masse wird aus dem Knetter genommen und in ca. 1-kg-schwere Portionen geteilt.

Die portionierte Kaugummimasse wird ca. 15–20 Minuten auf einer Talkum bestreuten Unterlage zwischengelagert, mit einem geeigneten Extruder extrudiert und wie üblich weiterverarbeitet.

Der weitgehende Ersatz des leichtlöslichen Zuckeralkohols Sorbit und der vollständige Ersatz des ebenfalls leichtlöslichen Maltit durch die geringer löslichen Zuckeralkohole 1,6-GPS und 1,1-GPM führt zu dem sogenannten "Geschmacksverstärkungs-Effekt".

Das Produkt ist insbesondere auch für Diabetiker geeignet.

## Beispiel 7

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack), enthaltend ein 1,6-GPS-angereichertes und ein 1,1-GPM-angereichertes 1,1-GPM-/1,6-GPS-Gemisch

## Rezeptur

	1,6-GPS-angereichertes Gemisch (67% 1,6-GPS, 33% 1,1-GPM)	24 kg
60	Fructooligosaccharide [80% TS]	51 kg
	Wasser	5 kg
	Gelatine 120 Bloom (40%)	3,6 kg
	Pflanzenfett (34–36° Sp)	6,0 kg
65	Emulgator	0,8 kg
	Zitronensäure (Monohydrat)	0,7 kg
	1,1-GPM-angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	8 kg
	Aroma (Zitrone)	0,1 kg



## Herstellung

Das 1,6-GPS-angereicherte Gemisch, die Fructooligosaccharide und Wasser werden in einem Satzkocher auf 132–136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator, Zitronensäure und 1,1-GPM angereichertes Gemisch in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2–3 Minuten gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homogenisators. Die auf 44–46°C gekühlte Weichkaramelmasse wird dann 5–10 Minuten gezogen (Temperatur dann 47–49°C).

Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

## Beispiel 8

Herstellung von Hartkaramellen, enthaltend ein 1,1-GPM-angereichertes 1,1-GPM-/1,6-GPS-Gemisch 15

## Rezeptur

1,1-GPM-angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25 kg	
Wasser	8 kg	20
Zitronensäure	0,3 kg	
Aroma (Ananas)	0,1 kg	
Acesulfam K	25 g	

## Herstellung

Das 1,1-GPM-angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher auf 155–160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt, und nach Abkühlen der Masse auf 110–115°C werden Säure, Aroma und Süßstoff zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

Alternativ kann die obige Rezeptur ohne den Wasserzusatz direkt in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Das Schmelzextrusionsverfahren kann selbstverständlich auch angewendet werden, falls Hartkaramellen aus 1,6-GPS-angereichertem Gemisch hergestellt werden.

1,1-GPM-angereicherte Hartkaramellen bilden an der Oberfläche eine mikrokristalline Grenzschicht aus 1,1-GPM-Dihydrat aus, die zu einer verminderten Klebrigkeit führt und die weitere Wasseraufnahme aus der Atmosphäre reduziert (günstiges Lagerverhalten). Die Produkte sind diabetikergeeignet.

## Beispiel 9

Herstellung eines Komprimates aus 1,1-GPM- und 1,6-GPS-angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS-Gemischen 40

## Rezeptur

	Fruchtaroma	Mintaroma	
a) 1,1-GPM-angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	9,9 kg	9,9 kg	
b) 1,6-GPS-angereichertes Gemisch (83% 1,6-GPS, 17% 1,1-GPM)	9,9 kg	9,9 kg	50
Acesulfam K	15 g	15 g	
Zitronensäure	30 g	-	
Aroma	50 g	50 g	55
Magnesiumstearat	50 g	50 g	

## Herstellung von Lutschtabletten (Kautabletten)

Die Komponenten werden gemischt und in einer Exzenterpresse unter folgenden Bedingungen gepreßt:

Preßkraft 20–70 kN  
spezifische Preßkraft 0,2–0,9 kN/mm<sup>2</sup>.

Für Lutschtabletten wird a) 1,1-GPM-angereichertes Gemisch, für Kautabletten wird b) 1,6-GPS-angereichertes Gemisch verwendet.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1,1-GPM-angereicherten Gemisches wird ein langsames Auflösen und

damit ein verlängertes Freisetzen von Aroma oder Wirkstoffen bei pharmazeutischen Komprimaten bewirkt. Fig. 9 illustriert die gegenüber einem 1,6-GPS-angereicherten Komprimat geringere Löslichkeit eines 1,1-GPM-angereicherten Komprimats. Die 1,6-GPS-angereicherten Komprimare wurden ohne Hilfsmittel bei 70 kN, die 1,1-GPM-angereicherten Komprimare bei 50 kN, ebenfalls ohne Hilfsmittel, verpreßt.

#### Beispiel 10

Herstellung gefüllter Hartkaramellen, wobei die Hülle 1,1-GPM-angereichertes Gemisch und die flüssige Füllung 1,6-GPS-angereichertes Gemisch enthält

##### 1. Hartkaramelmasse

1,1-GPM-angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	25 kg
Wasser	8 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Zitronenaroma	0,03 kg

##### Herstellung

Das 1,1-GPM-angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155–160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt, und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65–70°C im Kegelroller abgekühlt.

##### 2. Füllung

##### Rezeptur

Fructooligosaccharide	2,5 kg
1,6-GPS-angereichertes Gemisch (82% 1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	5,9 kg
Wasser	1,5 kg
Zitronensäure	0,09 kg
Zitronenaroma	0,01 kg

##### Herstellung

Die Fructooligosaccharide werden mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges 1,6-GPS angereichertes Gemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus 1,1-GPM-angereichertem Gemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10–15% der Gesamtbonbonmasse.

Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltitsirup diabetikergerecht.

#### Beispiel 11

Herstellung von dragierten Weichkaramellen, wobei die Decke 1,1-GPM-angereichertes Gemisch und der Kern 1,6-GPS-angereichertes Gemisch enthält

Die Rezeptur für den Weichkaramellenkern entspricht der Rezeptur wie in Beispiel 7 beschrieben.

Die Rezeptur für die Drageedecke entspricht der in Beispiel 3 angegebenen Mischung.

Die erhaltenen dragierten Weichkaramellen weisen erhöhte Lagerstabilität auf und sind für Diabetiker geeignet.

#### Beispiel 12

Ersatz von gut löslichen Zuckeraustauschstoffen durch ein 1,6-GPS-angereichertes Gemisch in Schokolade, insbesondere brennwertreduzierter Schokolade

## Schokolade

Rezeptur der Mischung

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Kakaomasse	45 kg	11 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82 % 1,6-GPS, 18 % 1,1-GFM)	44 kg	39 kg
Haselnußpaste	3 kg	3 kg
Vollmilchpulver	-	26 kg
Kakaobutter	-	17 kg
Süßstoffe	0,1 kg	0,1 kg

Rezeptur der Conchiermasse

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Schokoladenmischung	92,1 kg	96,1 kg
Kakaobutter	7,0 kg	3,0 kg
Lezithin	0,5 kg	0,5 kg
Aroma 1	0,4 kg	0,3 kg
Aroma 2	-	0,1 kg

Verfahrenstechnische Daten

Verfahrensparameter	Bitterschokolade	Milchschokolade
Mischzeit (min)	ca. 5	ca. 10
Temperatur nach dem Mischen	ca. 37 °C	ca. 37 °C
Walzenleistung kg/h Vorwalze je nach Spaltenbreite und Walzenlänge	1200 - 1900	
Walzenleistung kg/h Feinwalze 1000 mm lang)	280 - 300	
Conchiertemperatur	max. 70 °C	max. 60 °C
Conchierzeit (h)	24	24

Selbstverständlich ist das 1,6-GPS-angereicherte Gemisch auch zur Herstellung von brennwertreduzierter Schokolade geeignet, in der Fettersatzstoffe wie Inulin oder Polydextrose eingesetzt werden. Es können so Schokoladen hergestellt werden, die weniger als 31%, bevorzugt weniger als 30%, und besonders bevorzugt weniger als 29% Fettgehalt aufweisen.

Die Verwendung 1,6-GPS-angereicherter Gemisches ermöglicht es durch den geringen Gehalt an Kristallwasser (< 1%), die Conchiertemperatur gegenüber den herkömmlichen Rohstoffen deutlich zu erhöhen. Es ergeben sich verbesserte Fließeigenschaften der Schokoladenmassen während der Verarbeitung. Das erfindungsgemäße 1,6-GPS-angereicherte Gemisch ermöglicht also die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Schokoladeherstellung.

## Süßkraftanalysen

Sensorische Analyse der Süßkraft von 1,1-GPM- beziehungsweise 1,6-GPS-angereicherten  
1,1-GPM/1,6-GPS-Mischungen

Für die Analyse der Süßkraft wurde als 1,1-GPM-angereichertes Gemisch ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,1-GPM/1,6-GPS von 6,79 : 1 verwendet. Als 1,6-GPS-angereichertes Gemisch wurde ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,6-GPS/1,1-GPM von 4,51 : 1 verwendet.

Die Gemische wurden den Probanden in Form wäßriger Lösungen verabreicht.

## Schwellenwertermittlung

## Konzentrationsreihe 1 (1,1-GPM) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/1	0	0
220895/2	2	57,14
220895/3	4	14,28
220895/B	5	28,57
220895/4	6	0

## Konzentrationsreihe 2 (1,6-GPS) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/5	0	0
220895/6	2	71,43
220895/7	4	14,28
220895/A	5	14,28
220895/8	6	0

Bei Verwendung eines 1,6-GPS-angereicherten Gemisches wird eine geringe Zuckeralkoholkonzentration eher erkannt als bei Verwendung eines 1,1-GPS-angereicherten Gemisches.

## Unterschiedsprüfung

Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) zeigte sich, daß 62,5% (5 von 8 Probanden) die 1,6-GPS-reiche Mischung in einer 10%igen Konzentration als süßer empfanden und 37,5% (3 von 8 Probanden) die 1,1-GPM-reiche Mischung.

## Patentansprüche

1. Dragierte Produkte, umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens jeweils eine Schicht aus einem 1,6-GPS (6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit)-angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM (1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit) in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% und aus einem 1,1-GPM-angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-% enthält.
2. Dragierte Produkte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 25 bis 45 Schicht(en) des 1,6-GPS- und 1,1-GPM-angereicherten Gemisches vorhanden sind.
3. Dragierte Produkte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Decke zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz der Decke, enthält.
4. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Decke 10—90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-%, des dragierten Produktes aufweist.
5. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe in der

Decke enthalten sind.

6. Dragierte Produkte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Titandioxid ist.

7. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit, Erythrit und/oder Füllstoffe, insbesondere Polydextrose, Inulin oder Calciumcarbonat, in der Decke enthalten sind. 5

8. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Polysorbate und/oder Filmbildner, insbesondere Carboxymethyl-Cellulose, Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose oder Ethyl-Cellulose in der Decke enthalten sind.

9. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareilles, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder stückiges Lebensmittelprodukt ist. 10

10. Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS- und eines 1,1-GPM-angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenden Gemisches aus hydrierter Isomaltulose, dadurch gekennzeichnet, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension filtriert und das 1,6-GPS-angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM-angereicherten Filterkuchen abgetrennt wird. 15

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension durch Mischen von hydrierter Isomaltulose mit Wasser bei einer Temperatur von 20°C bis 95°C hergestellt wird. 20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtfeststoffgehalt bei 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegt.

14. Produkt, enthaltend ein Gemisch, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-% oder bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, wobei das Produkt ein Kaugummistreifen, ein Kaugummikissen, eine Schokolade, eine Hartkaramelle oder ein Komprimat ist. 25

15. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthält. 30

16. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Intensivsüßstoff, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Neohesperidin-Dihydrochalcon, Thaumatin, Monellin, Acesulfam, Alitام oder Sucralose enthält.

17. Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension eines Gemisches, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-% : 43 Gew.-% bis 99 Gew.-% : 1 Gew.-%, und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension eines Gemisches, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird. 35

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM- und 1,6-GPS-angereicherten Gemisches durchgeführt werden. 40

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils aufgetragene Schicht nach ihrem Auftragen mit einem Gasstrom getrocknet wird, der einen Taupunkt von -15°C bis +10°C, vorzugsweise 0°C, aufweist. 45

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

45

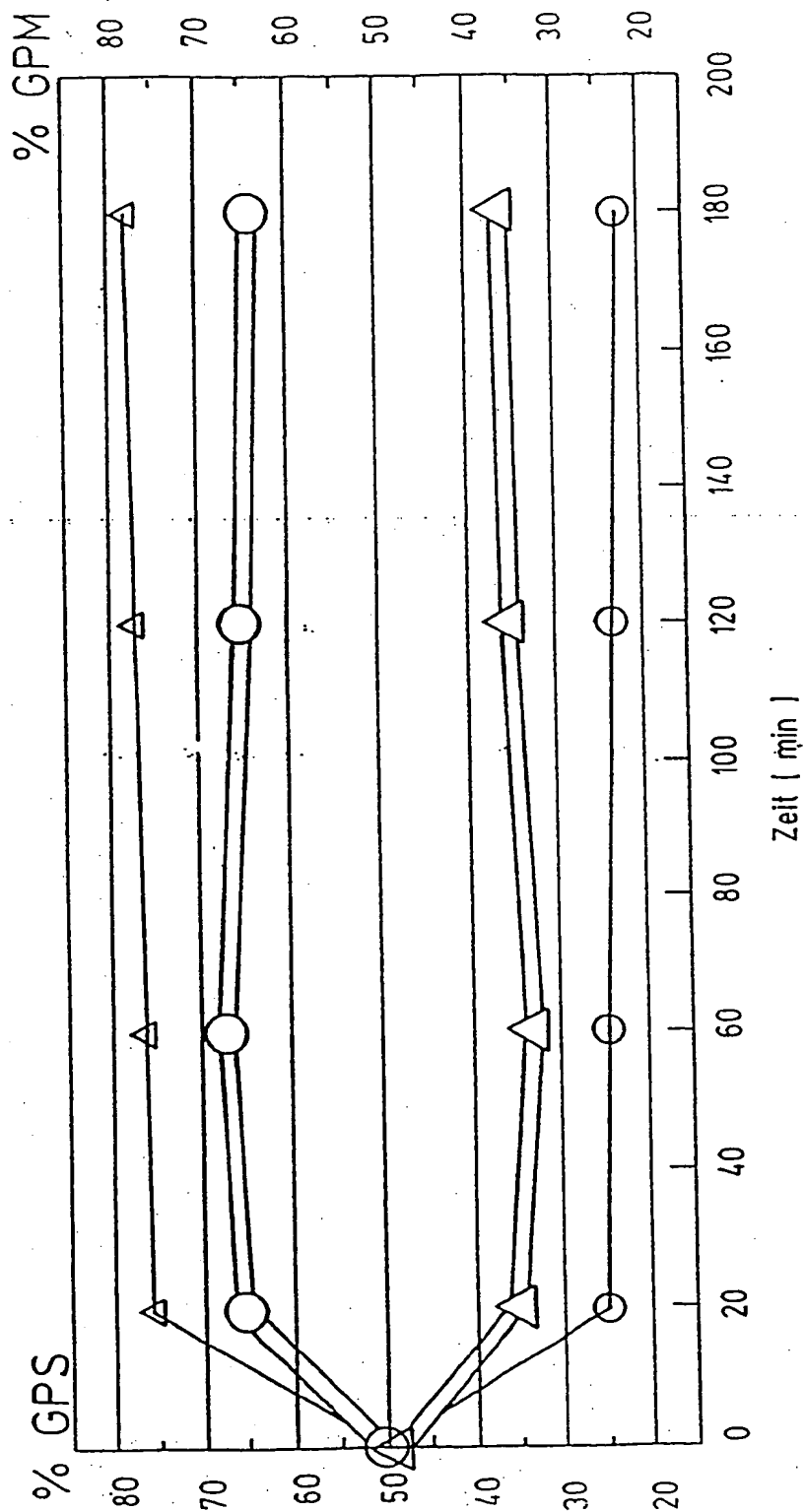
50

55

60

65

Zusammensetzung von Dragier - Suspensionen  
70°C; 75%TS



Filterkuchen: GPS  
Filterkuchen: GPM  
Filterkuchen: GPS  
Filterkuchen: GPM

Fig. 1

Zusammensetzung von Dragier - Suspensionen  
70°C, 80%TS

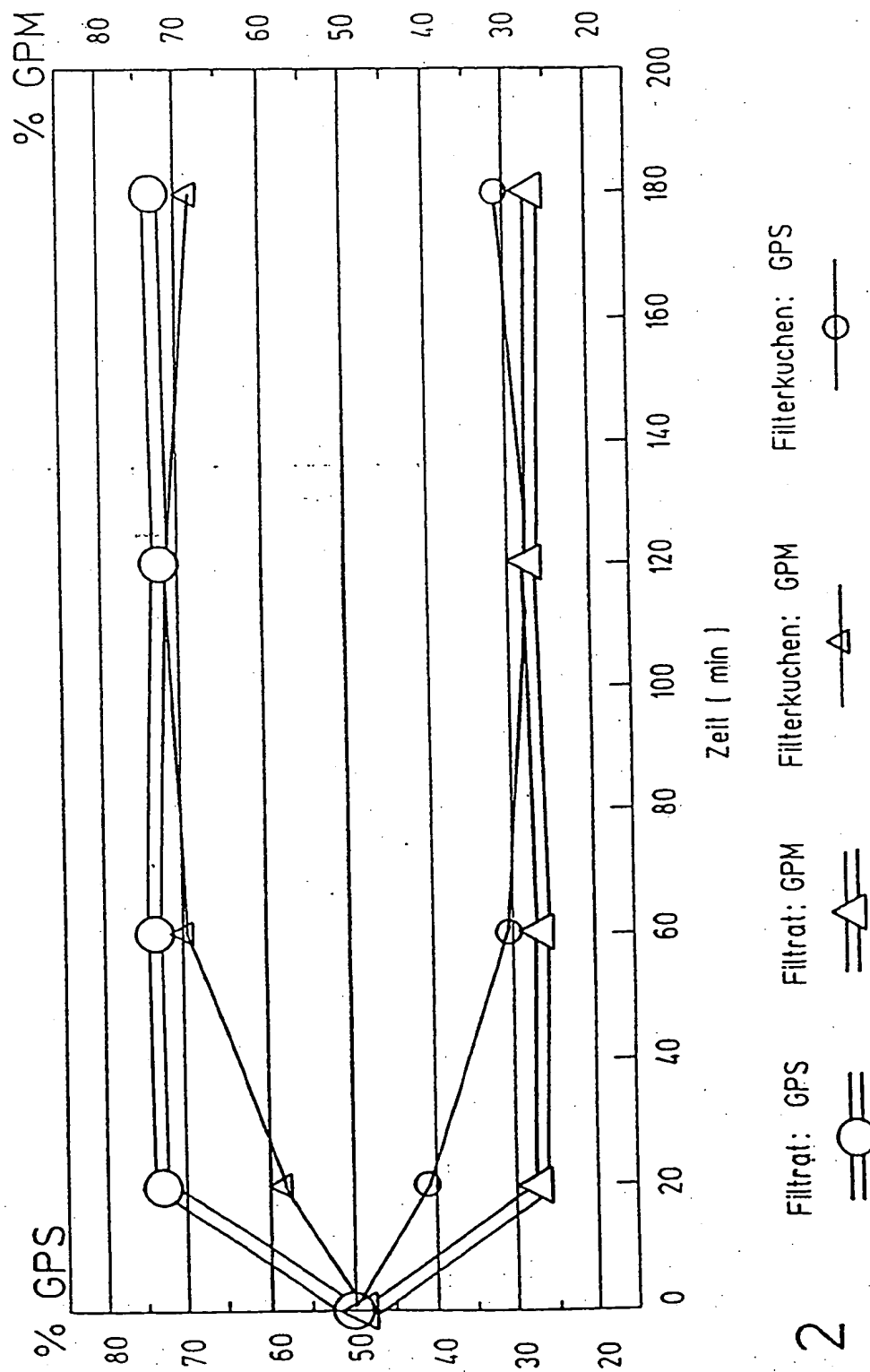


Fig. 2

Zusammensetzung von Dragier - Suspensionen  
60°C; 75%TS

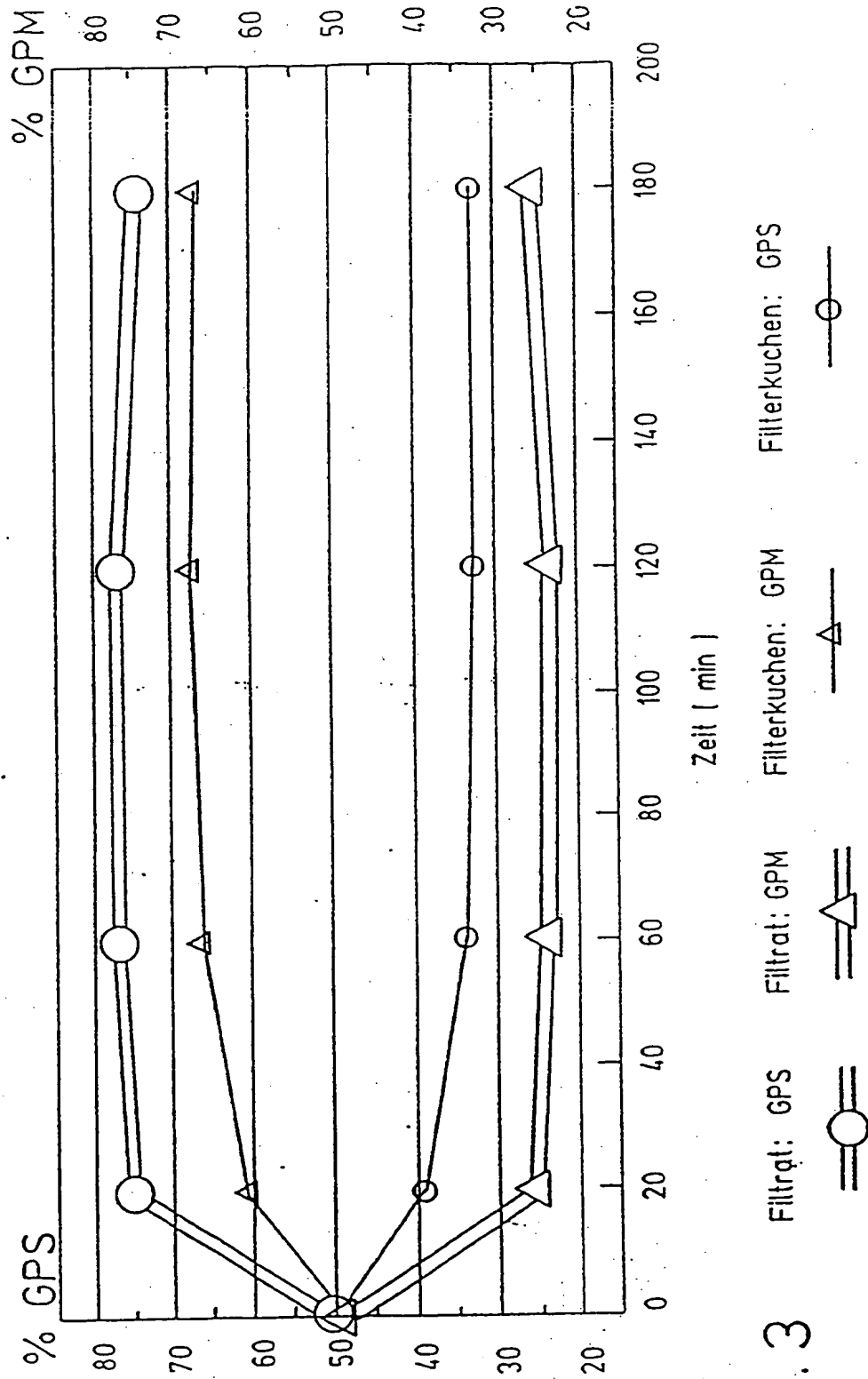


Fig. 3



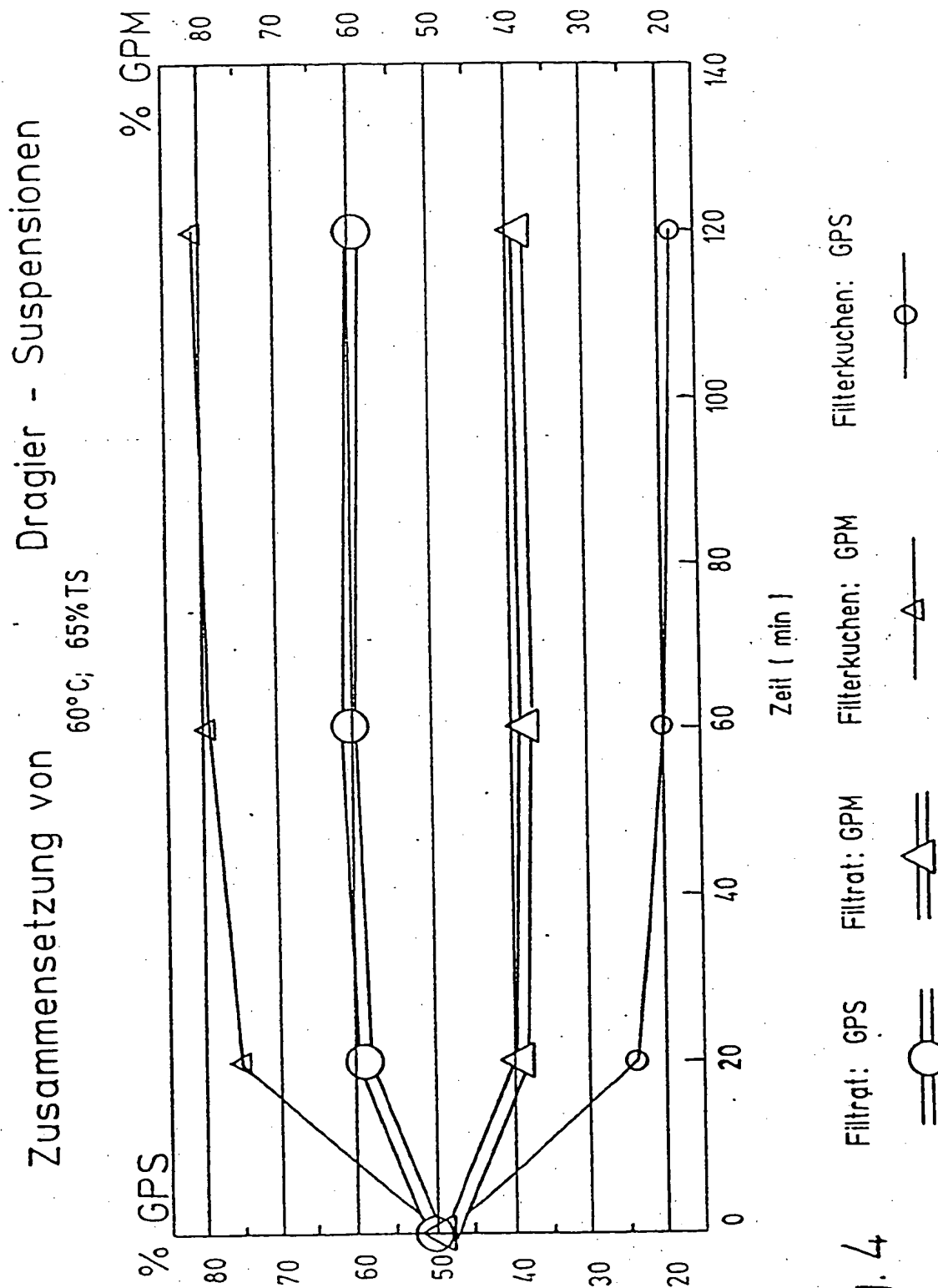


Fig. 4

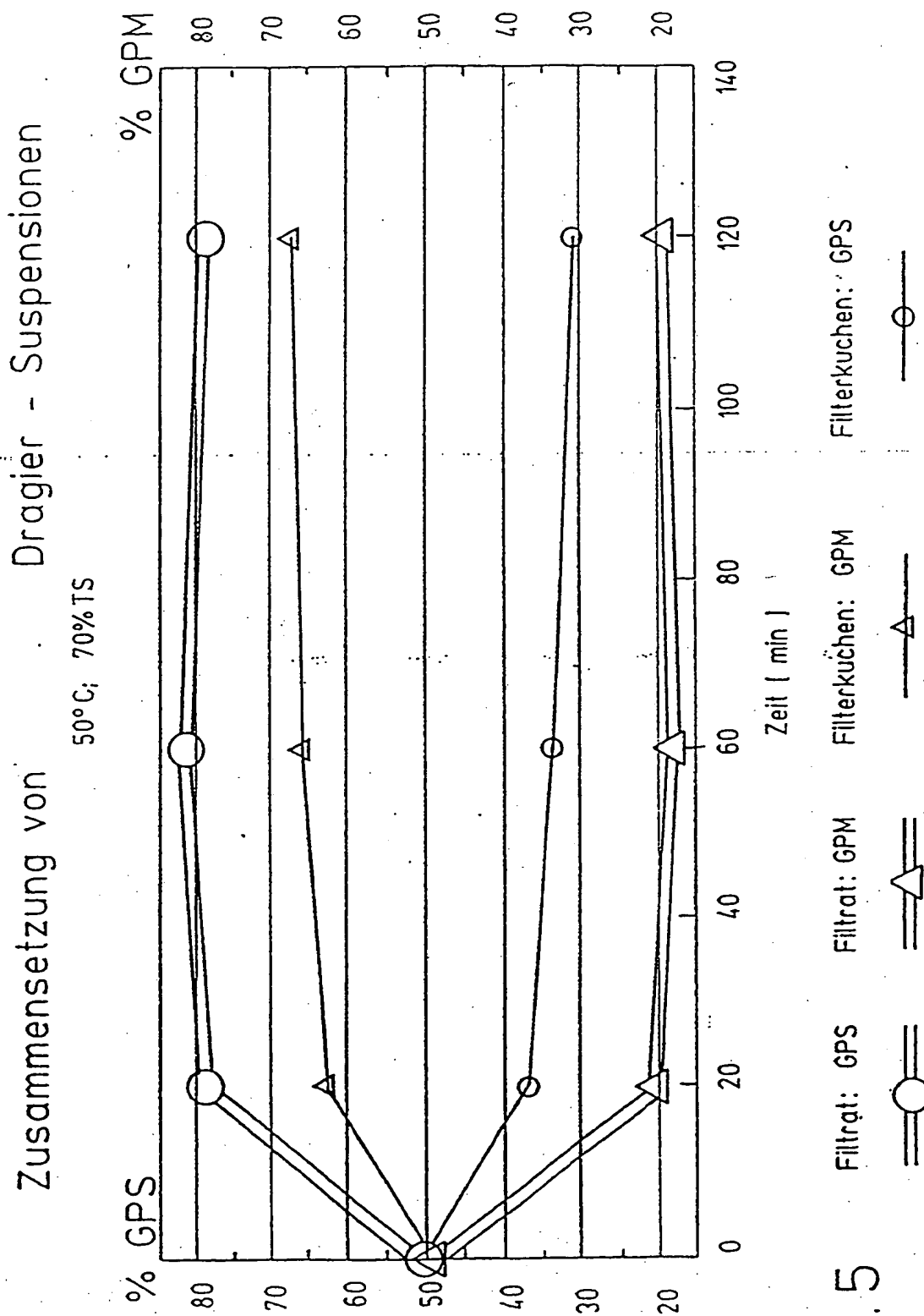


Fig. 5

Löslichkeit von hydrierter Isomaltulose in Wasser (g/100 g Lösung)

Temperatur (°C)	ISOMALT <sup>®</sup>
0	8,5
2	10,1
4	11,7
6	13,3
8	14,9
10	16,5
12	18,1
14	19,7
16	21,3
18	22,9
20	24,5
22	26,0
24	27,6
26	29,2
28	30,8
30	32,4
32	34,0
34	35,6
36	37,2
38	38,8
40	40,4
42	42,0
44	43,6
46	45,2
48	46,8
50	48,4
52	50,0
54	51,6
56	53,2
58	54,7
60	56,3
62	57,9
64	59,5
66	61,1
68	62,7
70	64,3
72	65,9
74	67,5
76	69,1
78	70,7
80	72,3

Fig. 6

Bx - Werte gesättigter  
Trockensubstanz (Bx)

Lösungen

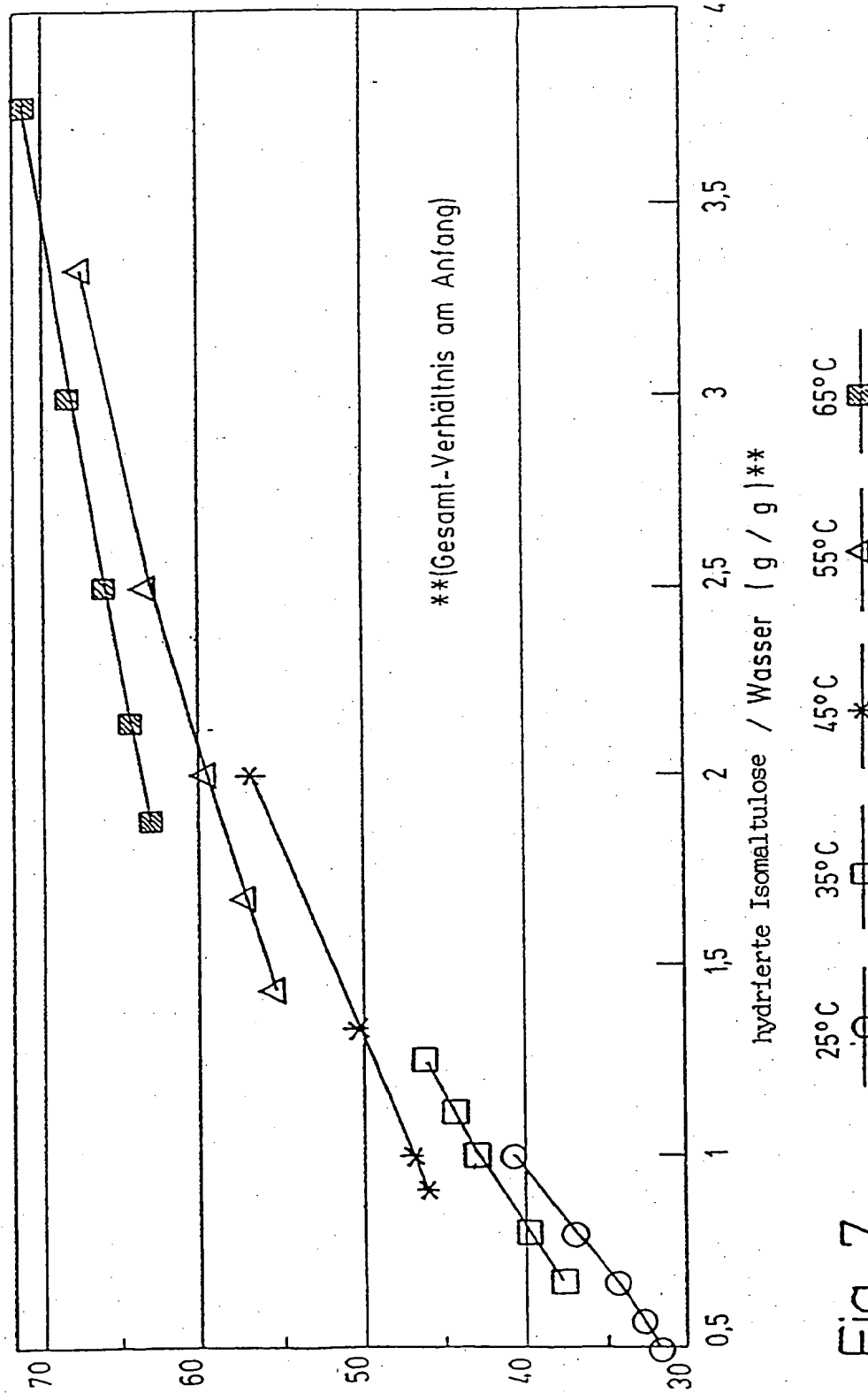


Fig. 7

Zusammensetzung gesättigter  
Verhältnis (GPS / GPM)

Lösungen

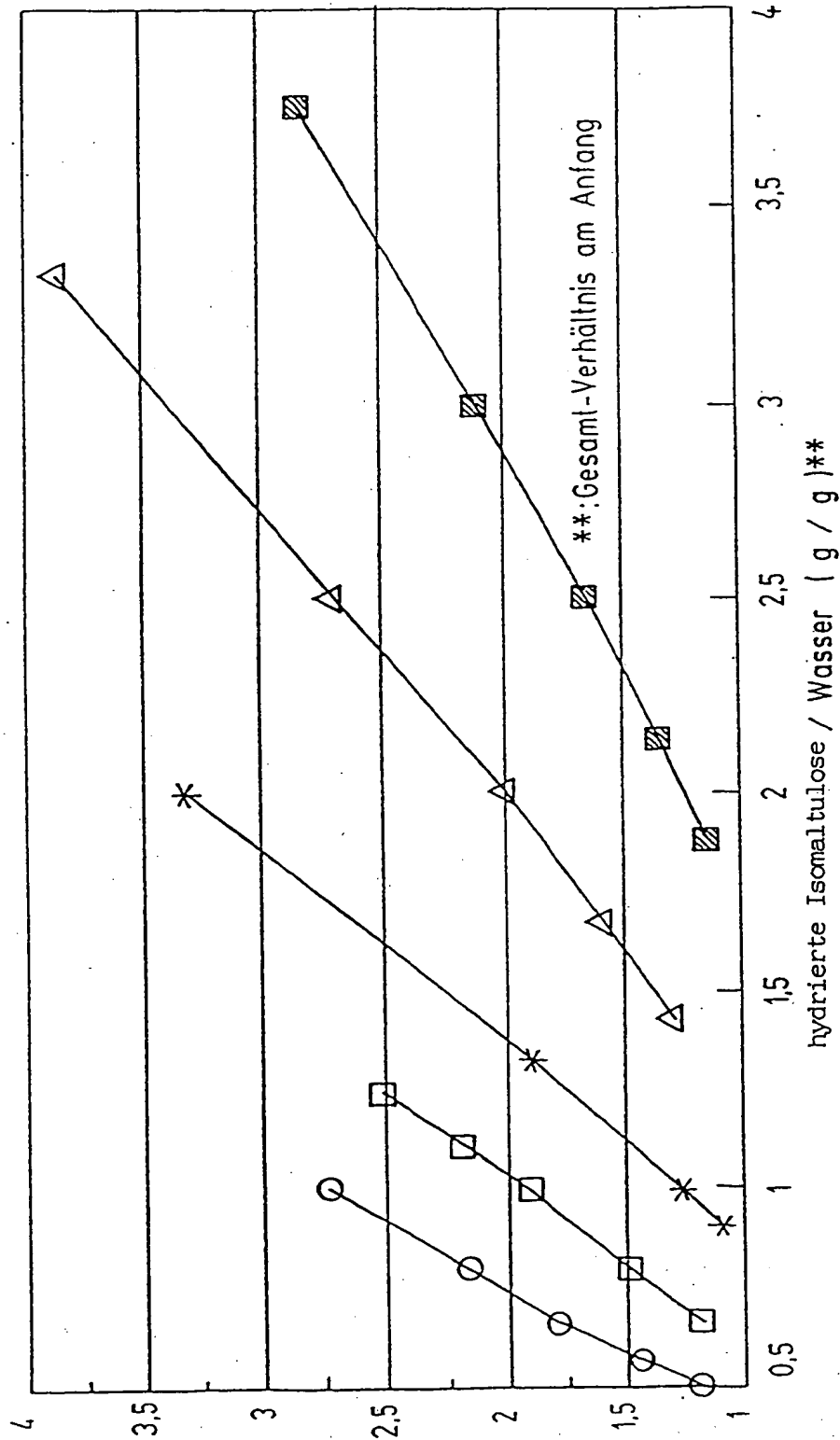
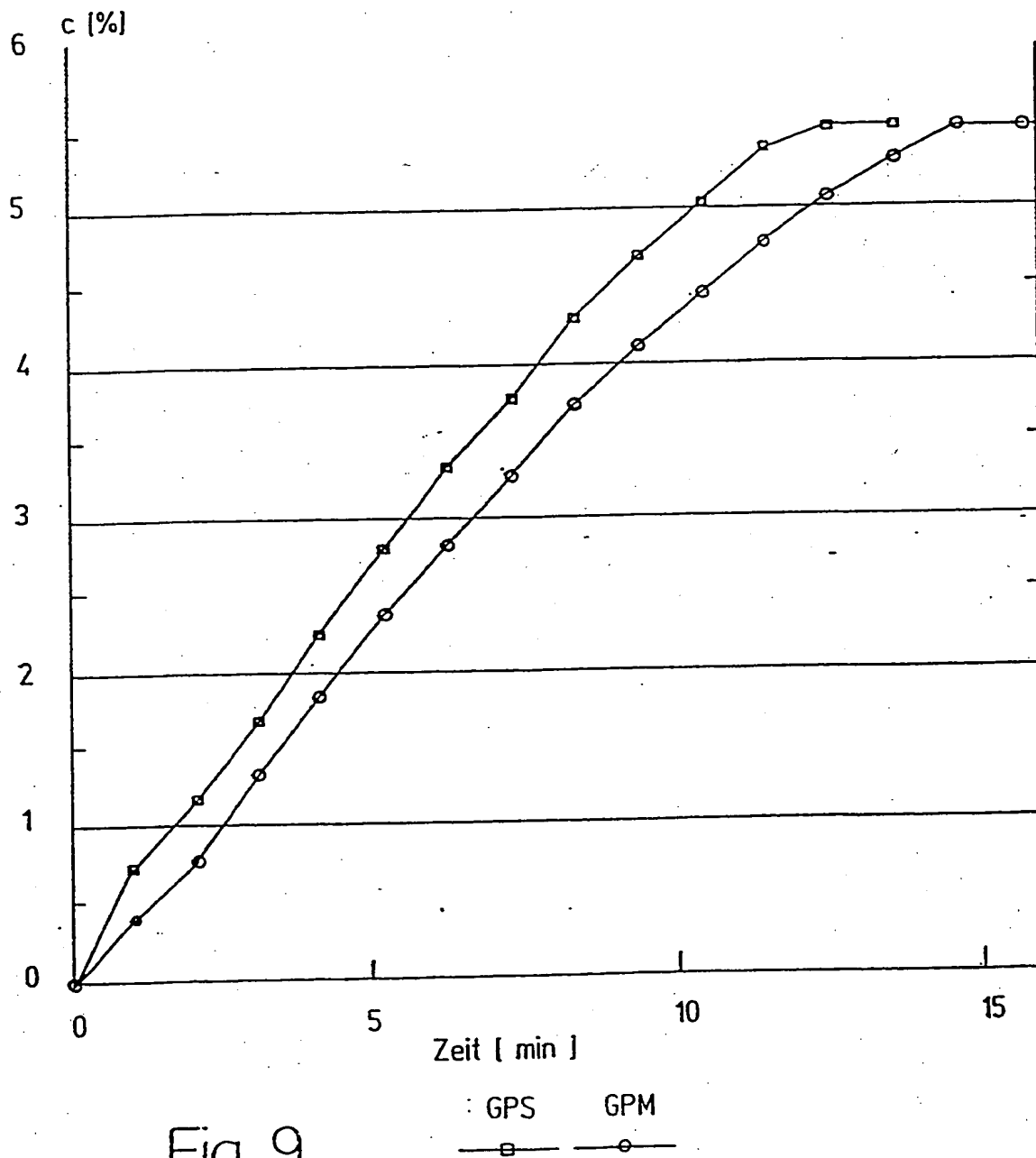


Fig. 8

Auflösekinetik von Modell - Komprimaten  
GPS-reiche Fraktion (80% GPS)  
GPM-reiche Fraktion (86% GPM)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**